



# 4

Dkt. 65246 CCD

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Yoshihiko HOTTA et al.

Serial No.: 09/877,140

Filed : June 8, 2001

For : THERMO REVERSIBLE RECORDING MEDIUM, MEMBER HAVING INFORMATION MEMORIZING PART, THERMO REVERSIBLE RECORDING LABEL, METHOD OF AN APPARATUS FOR IMAGE PROCESSING

CLAIM OF PRIORITY

1185 Ave. of the Americas  
New York, N.Y. 10036  
September 6, 2001

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

S I R:

Applicants in the above-identified application hereby claim the right of priority in connection with 35 U.S.C. §119, based on the following Japanese application:

Application No.

2000-176727

Filed

June 13, 2000

and in support thereof, submit herewith a certified copy of the aforesaid Japanese application.

Respectfully,

Christopher C. Dunham

Christopher C. Dunham  
Reg. No. 22,031  
Attorney for Applicants  
Tel. (212) 278-0400

I hereby certify that this paper is being deposited this date with the U.S. Postal Service as first class mail addressed to Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Christopher C. Dunham  
Christopher C. Dunham, Reg. No. 22,031

Date: SEPT. 6, 2001

Serial No. 09/877,140

本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

134

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-176727

出 願 人

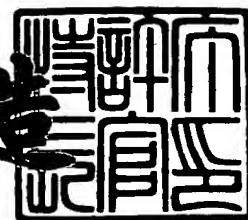
Applicant(s):

株式会社リコー  
ミヨシ油脂株式会社

2001年 5月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3046078

【書類名】 特許願

【整理番号】 9905292

【提出日】 平成12年 6月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明の名称】 熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材、熱可逆記録ラベル、画像処理方法及び画像処理装置

【請求項の数】 17

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

    【氏名】 堀田 吉彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

    【氏名】 諸星 邦親

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

    【氏名】 河村 史生

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都葛飾区堀切4-66-1 ミヨシ油脂株式会社内

    【氏名】 杉山 克之

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都葛飾区堀切4-66-1 ミヨシ油脂株式会社内

    【氏名】 小久保 勝明

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都葛飾区堀切4-66-1 ミヨシ油脂株式会社内

    【氏名】 河合 功治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都葛飾区堀切4-66-1 ミヨシ油脂株式会社内

    【氏名】 細田 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区堀切 4 - 6 6 - 1 ミヨシ油脂株式会社内

【氏名】 守屋 雅文

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【特許出願人】

【識別番号】 000114318

【氏名又は名称】 ミヨシ油脂株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材、熱可逆記録ラベル、画像処理方法及び画像処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、樹脂及び該樹脂中に主成分として分散された有機低分子物質からなり、温度に依存して透明状態と不透明状態とが可逆的に変化する感熱層を設けた熱可逆記録媒体であって、該有機低分子物質として、下記（１）～（７）に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（Ａ）の少なくとも一種及び該直鎖状炭化水素基含有化合物（Ａ）の融点よりも 20℃ 以上低い融点を有する下記（１）～（７）に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（Ｂ）の少なくとも一種を用いることを特徴とする熱可逆記録媒体。

（１）ウレタン結合を有する炭素数 6～60 の直鎖炭化水素含有化合物。

（２）スルホン結合を有する炭素数 6～60 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（３）シュウ酸ジアミド結合を有する炭素数 6～60 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（４）ジアシルヒドラジド結合を有する炭素数 6～60 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（５）尿素結合とウレタン結合を有する炭素数 6～60 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（６）尿素結合とアミド結合を有する炭素数 6～60 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（７）複数の尿素結合を有する炭素数 6～60 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

【請求項 2】 該直鎖状炭化水素基含有化合物（Ａ）の融点が、100℃ 以上である請求項 1 に記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 3】 該直鎖状炭化水素基含有化合物（Ｂ）の融点が、50℃ 以上で 100℃ 未満である請求項 1 又は 2 に記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 4】 該直鎖状炭化水素基含有化合物（Ａ）と該直鎖状炭化水素基含有化合物（Ｂ）との混合比が、重量比で 80：20～1：99 である請求項 1

～ 3 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 5】 該直鎖状炭化水素基含有化合物（B）が、炭素数 2 0 ～ 5 0 の脂肪酸エステル、炭素数 2 0 ～ 5 0 のアルキル基を有するケトン、炭素数 2 0 ～ 8 0 の二塩基酸エステル、炭素数 2 0 ～ 5 0 のアルコールジ脂肪酸エステル、炭素数 8 ～ 3 0 の脂肪族モノアミド化合物及び炭素数 2 0 ～ 5 0 の脂肪族モノウレア化合物から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 6】 温度に依存して透明状態と不透明状態とが可逆的に変化する条件が、下記（i）～（iii）に記載の条件を満足するものである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

（i）透明化上限温度が 1 1 5℃以上であること。

（ii）透明化上限温度と不透明化下限温度の温度差が 2 0℃以下であること。

（iii）透明化温度幅が 3. 0℃以上であること。

【請求項 7】 該樹脂のゲル分率が、3 0 %以上である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 8】 該樹脂の少なくとも一部が、架橋されているものである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体を設けたことを特徴とする情報記憶部を有する部材。

【請求項 1 0】 該部材が、カード、ディスク、ディスクカートリッジ及びテープカセットのいずれかである請求項 9 に記載の情報記憶部を有する部材。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体における感熱層形成面の反対面に、接着剤層又は粘着剤層を設けたことを特徴とする熱可逆記録ラベル。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体、請求項 9 もしくは 1 0 に記載の情報記憶部を有する部材又は請求項 1 1 に記載の熱可逆記録ラベルを用い、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理方法。

【請求項 1 3】 該画像処理方法が、サーマルヘッドを用い画像を形成する

ものである請求項 1 2 に記載の画像処理方法。

【請求項 1 4】 該画像処理方法が、サーマルヘッド又はセラミックヒータを用い画像を消去するものである請求項 1 2 に記載の画像処理方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱可逆記録媒体、請求項 9 もしくは 1 0 に記載の情報記憶部を有する部材又は請求項 1 1 に記載の熱可逆記録ラベルを有し、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理装置。

【請求項 1 6】 該画像処理装置が、サーマルヘッドを用い画像を形成するものである請求項 1 5 に記載の画像処理装置。

【請求項 1 7】 該画像処理装置が、サーマルヘッド又はセラミックヒータを用い画像を消去するものである請求項 1 5 に記載の画像処理装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材、熱可逆記録ラベル、画像処理方法及び画像処理装置に関し、さらに詳しくは、温度に依存して透明状態と不透明状態とが可逆的に変化する感熱層を利用して、画像の形成及び消去を繰り返し行なうことのできる熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材、熱可逆記録ラベル、画像処理方法及び画像処理装置に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、一時的な画像表示を行うことができ、不要となったときにはその画像の消去ができる、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を有する熱可逆記録媒体が注目されている。

その代表的なものとしては、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体等の樹脂母材中に高級脂肪酸等の有機低分子物質を分散した熱可逆記録媒体が知られている（特開昭 5 5 - 1 5 4 1 9 8 号公報）。

しかし、この熱可逆記録媒体は、透光、透明性を呈する温度範囲の幅が 2 ～ 4 ℃ と狭く、透光、透明性や遮光、白濁性を利用して画像を消去、形成する際の温

度制御が困難であるという欠点があった。

【0003】

透明化温度範囲を拡大する方法として、高級脂肪酸、高級ケトン又は脂肪酸エステルと脂肪族ジカルボン酸とを混合して用いることが提案されている（特開平2-1363号公報、特開平3-2089号公報、特開平4-366682号公報、特開平6-255247号公報）。

これらの方法によって、透明になる温度範囲を広げることができて、画像の消滅、透明になる温度範囲を広げることができて、画像の消去（透明化）が容易になった。

【0004】

ところで、これらの熱可逆記録媒体は、ポイントカード等の用途に使用されることが多く、ポイントカードは長期間に渡って繰り返し使用されるため、多様な条件で保管されることとなる。

カードが保管される際、その環境下にアンモニアやアミン等の塩基性物が存在すると、それらの物質がきわめて微量であっても、白濁画像が形成できなくなってしまうという欠点があった。

その原因は、有機低分子物質が有するカルボキシル基と塩基性物質が塩を形成し、有機低分子物質の融点を上昇させるためであると考えられている。

【0005】

また、高級ケトンや脂肪酸エステルと飽和脂肪族ビスアミドを混合して用い、透明化温度幅を広げることも提案されている（特開平5-294062号公報）。

これらは、カルボキシル基を有する有機低分子物質を用いないため、塩基性物質による影響が少なく、かつ透明化温度の幅がやや広がって、消去性は向上するものの、コントラストが低いという欠点があった。

【0006】

さらに、塩基性物質による影響を少なくするために、脂肪酸エステル等の低融点有機低分子物質とステアリン酸銅等の脂肪酸金属塩や脂肪酸アミド等とを用いることが提案されている（特開平11-58988号公報）。



しかしながら、これらは、塩基性物質による影響は少なくなるものの、ステアリン酸銅を用いた場合には、材料が青色に着色しているために媒体も青色に着色してしまうという欠点を有し、脂肪酸アミドを用いた場合には、脂肪酸アミドの融点があり高くないために、透明化温度幅が狭く、画像の消去（透明化）が困難であるという欠点があった。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の欠点を解消し、透明化する温度幅を広げ、環境温度が変化しても良好な画像消去性及び高コントラスト画像が得られ、しかも塩基性物質の存在下に保存されても十分な白濁度を得ることのできる熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材、熱可逆記録ラベル、画像処理方法及び画像処理装置を提供することをその課題とするものである。

## 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、感熱層に配合される有機低分子物質に着目して鋭意検討を重ねた結果、カルボキシル基を有さない特定の直鎖状炭化水素基含有化合物の混合物を用いることによって、透明化する温度幅を広げ、環境温度が変化しても良好な画像消去性及び高コントラスト画像が得られ、しかも塩基性物質の存在下に保存されても十分な白濁度を得ることのできる熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材、熱可逆記録ラベル、画像処理方法及び画像処理装置とすることができるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明によれば、支持体上に、樹脂及び該樹脂中に主成分として分散された有機低分子物質からなり、温度に依存して透明状態と不透明状態とが可逆的に変化する感熱層を設けた熱可逆記録媒体であって、該有機低分子物質として、下記（１）～（７）に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（Ａ）の少なくとも一種及び該直鎖状炭化水素基含有化合物（Ａ）の融点よりも２０℃以上低い融点を有する下記（１）～（７）に

記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（B）の少なくとも一種を用いることを特徴とする熱可逆記録媒体、

（１）ウレタン結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素含有化合物。

（２）スルホニル結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（３）シュウ酸ジアミド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（４）ジアシルヒドラジド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（５）尿素結合とウレタン結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（６）尿素結合とアミド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

（７）複数の尿素結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

上記熱可逆記録媒体を設けたことを特徴とする情報記憶部を有する部材、

上記熱可逆記録媒体における感熱層形成面の反対面に、接着剤層又は粘着剤層を設けたことを特徴とする熱可逆記録ラベル、上記熱可逆記録媒体、上記情報記憶部を有する部材又は上記ラベルを用い、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理方法及び上記熱可逆記録媒体、上記情報記憶部を有する部材又は上記ラベルを有し、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理装置が提供される。

【 0 0 1 0 】

#### 【発明の実施の形態】

本発明は、まず、支持体上に、樹脂及び該樹脂中に主成分として分散された有機低分子物質からなり、温度に依存して透明状態と不透明状態とが可逆的に変化する感熱層を設けた熱可逆記録媒体であって、該有機低分子物質として、下記（１）～（７）に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（A）の少なくとも一種及び該直鎖状炭化水素基含有化合物（A）の融点よりも 2 0 ℃ 以上低い融点を有する下記（１）～（７）に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（B）の

少なくとも一種を用いることを特徴とする熱可逆記録媒体を提供する。

- (1) ウレタン結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素含有化合物。
- (2) スルホン結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素基含有化合物。
- (3) シュウ酸ジアミド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素基含有化合物。
- (4) ジアシルヒドラジド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素基含有化合物。
- (5) 尿素結合とウレタン結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素基含有化合物。
- (6) 尿素結合とアミド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素基含有化合物。
- (7) 複数の尿素結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素基含有化合物。

【 0 0 1 1 】

本発明は、支持体上に、樹脂及び該樹脂中に主成分として分散された有機低分子物質からなる感熱層を設けた熱可逆記録媒体である。

支持体としては、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリイミド等のフィルムやこれらフィルム上にアルミニウム等の金属を蒸着した金属蒸着フィルム等が挙げられる。

本発明の熱可逆記録媒体は、温度に依存して透明状態と不透明状態（白濁状態）とが可逆的に変化する感熱層を設けた熱可逆記録媒体であり、この透明状態と不透明状態との相違は次のように推測される。

すなわち、透明状態を呈する場合には、母材である樹脂の中に分散された有機低分子物質の粒子と樹脂は隙間なく密着しており、また、粒子部内にも空隙はなく、片側から入射した光は散乱されことなく反対側に透過するために透明となること、不透明状態を呈する場合には、有機低分子物質の粒子はその微細な結晶が集合した多結晶で構成され、結晶の界面又は粒子と樹脂との界面に隙間が生じ、片側から入射した光は空隙と結晶、空隙と樹脂の界面で屈折、反射し、散乱されるため、白く見えること等に由来している。

【 0 0 1 2 】

図 1 は、本発明の熱可逆記録媒体の 1 例における温度－透明度変化を説明する図である。

図 1 において、樹脂とこの樹脂中に分散された有機低分子物質とを主成分とする感熱層は、例えば、 $T_0$ 以下の常温では不透明状態にある。これを加熱していくと、温度 $T_1$ から徐々に透明になり始め、温度 $T_2 \sim T_3$ に加熱すると透明となり、この状態で再び $T_0$ 以下の常温に戻しても透明のままである。

これは、温度 $T_1$ 付近から樹脂が軟化し始め、軟化が進むにつれ、樹脂が例えば、収縮し樹脂と有機低分子物質粒子との界面又は粒子内の空隙を減少させるため、徐々に透明度が上がり、温度 $T_2 \sim T_3$ では有機低分子物質が半溶融状態となり、残った空隙を溶融した有機低分子物質が埋めることによって透明となり、種結晶が残ったまま冷却されることによって比較的高温で結晶化し、その際樹脂がまだ軟化状態のため、結晶化にともなう粒子の体積変化に樹脂が追随するため、空隙ができず透明状態が維持されるためと考えられる。

#### 【 0 0 1 3 】

さらに $T_4$ 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。

次に、この温度を下げていくと、再び透明状態をとることなく最初の白濁不透明状態に戻る。

これは、温度 $T_4$ 以上で有機低分子物質が完全に溶融した後、過冷却状態となり、 $T_0$ より少し高い温度で結晶化し、その際、樹脂が結晶化にともなう体積変化に追随できず、空隙が発生するためであると思われる。

ただし、図 1 に示した温度－透明度変化曲線は代表的な例を示しただけであり、材料を変えることにより、各状態の透明度等はその材料に応じて変化が生じることがある。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明は、このような感熱層を設けた熱可逆記録媒体であって、該有機低分子物質として、下記(1)～(7)に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物(A)の少なくとも一種及び該直鎖状炭化水素基含有化合物(A)の融点よりも $20^{\circ}\text{C}$ 以上低い融点を有する下記(1)～

(7) に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物 (B) の少なくとも一種を用いることを特徴とする熱可逆記録媒体である。

(1) ウレタン結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖炭化水素含有化合物。

(2) スルホニル結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

(3) シュウ酸ジアミド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

(4) ジアシルヒドラジド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

(5) 尿素結合とウレタン結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

(6) 尿素結合とアミド結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

(7) 複数の尿素結合を有する炭素数 6 ～ 6 0 の直鎖状炭化水素基含有化合物。

【 0 0 1 5 】

ここに、直鎖状炭化水素基含有化合物 (A) は、上記のとおり、カルボキシル基を有さないものであって、分子中に極性基を有するものである。

この極性基は、ウレタン結合 ( $-NHCOO-$ )、スルホニル結合 ( $-SO_2-$ )、シュウ酸ジアミド結合 ( $-NHCOCONH-$ )、ジアシルヒドラジド結合 ( $-CONHNHCO-$ ) 及び尿素結合 ( $-HNCONH-$ ) である。

直鎖状炭化水素基含有化合物 (A) の炭素数は、6 ～ 6 0 であり、好ましくは、8 ～ 5 0 である。

直鎖状炭化水素基含有化合物 (A) は、フェニル基やシクロヘキシル基を有していてもよい。

また、分子の末端にメチル基を有することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

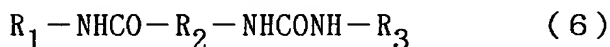
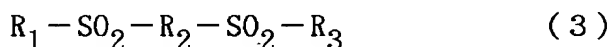
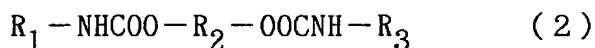
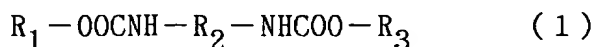
直鎖状炭化水素基含有化合物 (A) の融点は、1 0 0℃以上が好ましく、1 1 0℃以上がより好ましく、1 2 0℃以上がさらに好ましく、1 3 0℃以上がより特に好ましい。

また、この融点は、180℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましい。

この融点が低すぎると、透明化温度幅の拡大ができなくなり消去性が低下し、融点が高すぎると、白濁画像を形成する際の感度が低下することとなるので望ましくない。

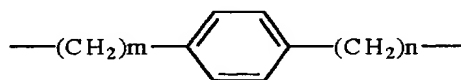
【0017】

直鎖状炭化水素基含有化合物（A）としては、例えば、下記一般式（1）～（10）で表されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

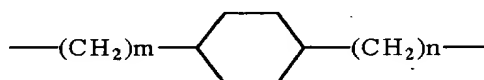


（式中、 $R_1$ 、 $R_3$ はアルキル基を、 $R_2$ はメチレン、下記一般式（i）又は（ii）で表される基を示し、 $m$ 、 $n$ は0～20が好ましい。）

【化1】



【化2】



【0018】

ここに、アルキル基の炭素数は1～30が好ましく、3～26がより好ましく

、5～22がさらに好ましい。

メチレンの炭素数？（メチレンの個数？）は1～30が好ましく、3～26がより好ましく、5～22がさらに好ましい。

分子中のアルキル基とメチレン基とを合わせた直鎖状炭化水素基の炭素数は8以上が好ましく、10以上がより好ましく、14以上がさらに好ましい。

また、アルキル基とメチレン基とを合わせた直鎖状炭化水素基の炭素数は60以下が好ましく、50以下がより好ましく、40以下がさらに好ましい。

この炭素数が少なすぎると、樹脂との相溶性が向上し、低分子物質粒子が形成できにくくなって、コントラストが低下するという問題が生じ、炭素数が多すぎると、低融点低分子物質との相溶性が低下し、透明化温度範囲を拡大できなくなるという問題を生じるので望ましくない。

#### 【0019】

上記一般式（1）の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	融点 113℃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	融点 119℃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$	融点 121℃

#### 【0020】

上記一般式（2）の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_2\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	融点 115℃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_4\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	融点 119℃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_6\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	融点 111℃

#### 【0021】

上記一般式（3）の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	融点 124℃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	融点 121℃

#### 【0022】

上記一般式（4）の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CONHNHCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	融点 151℃
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHNHCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	融点 134℃

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHNHCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$  融点 147℃

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CONHNHCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$  融点 136℃

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CONHNHCO}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$  融点 143℃

【 0 0 2 3 】

上記一般式 (5) の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$  融点 149 °C

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  融点 150 °C

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  融点 148 °C

【 0 0 2 4 】

上記一般式 (6) の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  融点 144 °C

【 0 0 2 5 】

上記一般式 (7) の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  融点 149 °C

【 0 0 2 6 】

上記一般式 (8) の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  融点 127 °C

【 0 0 2 7 】

上記一般式 (9) の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  融点 177 °C

【 0 0 2 8 】

上記一般式 (10) の化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【 化 3 】



【 0 0 2 9 】

以下に、上記直鎖状炭化水素基含有化合物 (A) の合成方法の例を示すが、これらに限定されるものではない。

〔上記一般式 (1) で表される化合物〕



オクタデシルオキシ-N-[6-(オクタデシルオキシカルボニルアミノ)ヘキシル]カルボキサミド  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$  の合成例。

ステアリルアルコール 20.1 g 及びヘキサメチレンジイソシアネート 5.1 g のテトラヒドロフラン溶液 125.5 g を還流下で 3 時間攪拌した。

析出した結晶を濾別、トルエンによる再結晶を行い、目的の化合物 17.7 g を得た。

## 【0030】

〔上記一般式(2)で表される化合物〕

N-オクタデシル[4-(N-オクタデシルカルボニルオキシ)ブトキシ]カルボキサミド  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_4\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$  の合成例。

1,4-ブタンジオール 2.6 g 及びステアリルイソシアネート 18.0 g のテトラヒドロフラン溶液 103.0 g を還流下で 5 時間攪拌した。

析出した結晶を濾別、トルエンによる再結晶を行い、目的の化合物 17.5 g を得た。

## 【0031】

〔上記一般式(3)で表される化合物〕

N-オクタデシル-N'-オクタデシルエタン-1,2ジアミド  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$  の合成例。

ステアリルアミン 53.5 g 及びピリジン 15.7 g のテトラヒドロフラン溶液 599.2 g に、室温下で、オキサリルクロリド 12.0 g のテトラヒドロフラン溶液 120.0 g を滴下した。滴下後、室温下で 5 時間攪拌した。

析出した結晶を濾別、水洗、トルエンによる再結晶を行い、目的の化合物 19.6 g を得た。

## 【0032】

〔上記一般式(4)で表される化合物〕

N-(オクタデカノイルアミノ)オクタデカンアミド  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHNHCO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$  の合成例。

ステアリン酸ヒドラジド 20.0 g、ステアリン酸 21.0 g 及び1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 10.3 g のテトラヒドロフラン溶液 205.0 g にジ

イソプロピルカロボジイミド 9. 3 g を室温下で滴下し、還流下で 3 時間攪拌した。

析出した結晶を濾別、イソプロピルアルコールによる再結晶を行い、目的の化合物 23. 9 g を得た。

### 【0033】

〔上記一般式 (5) で表される化合物〕

1, 2-ビス (オクタデシルスルホニル) エタン  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SO}_2(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$  の合成例。

ステアリルメルカプタン 35. 5 g 及び水酸化カリウム 8. 5 g のエタノール溶液 177. 5 g に、1, 2-ジブromoエタン 11. 1 g を、室温下で滴下し、還流下で 5 時間攪拌した。攪拌終了後、0. 8 % 塩酸水溶液 275 g を室温下で加えた。

析出した結晶を濾別、水洗、乾燥させることにより、1, 2-ジオクタデシルチオエタンが 18. 4 g 得られた。

次に、1, 2-ジオクタデシルチオエタン 18. 4 g、酢酸 184 g 及び過酸化水素水 (35 %) 184 g 混合物を 80 ~ 90 °C 下で、5 時間攪拌した。

反応溶液を室温下で、イオン交換水に加え、析出した結晶を濾別、トルエンによる再結晶を行い、目的の化合物を 10. 6 g 得た。

### 【0034】

直鎖状炭化水素基含有化合物 (B) は、上記直鎖状炭化水素基含有化合物 (A) の融点よりも 20 °C 以上低い融点を有する上記 (1) ~ (7) に記載の化合物から選ばれたカルボキシル基を有さないものである。

この直鎖状炭化水素基含有化合物 (B) の融点は、50 °C 以上、100 °C 未満であることが好ましい。

この融点は 60 °C 以上がより好ましく、70 °C 以上がさらに好ましく、また、90 °C 以下がより好ましい。

この融点が低すぎると、画像耐熱性が低下し、高すぎると、透明化温度幅が拡大できず、消去性が低下するので望ましくない。

### 【0035】

直鎖状炭化水素基含有化合物（A）と直鎖状炭化水素基含有化合物（B）との混合比は、重量比で 8 0 : 2 0 ~ 1 : 9 9 が好ましい。

この混合比は、直鎖状炭化水素基含有化合物（B）の比率が 9 7 以下がより好ましく、9 5 以下がさらに好ましく、9 0 以下がより特に好ましい。

また、3 0 以上が好ましく、4 0 以上がより好ましく、5 0 以上がさらに好ましい。

直鎖状炭化水素基含有化合物（A）、（B）は、それぞれ 1 種用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

直鎖状炭化水素基含有化合物（B）の比率が高すぎると、透明化温度の中でも低温側では透明度が高くなり、高温側では透明度が低くなるという透明度の差が生じ、均一に透明化できなくなるので望ましくない。

また、直鎖状炭化水素基含有化合物（B）の比率が低すぎると、十分な透明性が得られなくなるので望ましくない。

#### 【 0 0 3 6 】

直鎖状炭化水素基含有化合物（B）としては、脂肪酸エステル、高級アルキル基を有するケトン、二塩基酸エステル、多価アルコールジ脂肪酸エステル、脂肪族モノアミド化合物、脂肪族モノウレア化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 7 】

具体的な例としては、以下のとおりである。

脂肪酸エステルとしては、例えば、ラウリン酸オクタデシル、ラウリン酸ドコシル、ミリスチン酸ドコシル、パルミチン酸ドデシル、パルミチン酸テトラデシル、パルミチン酸ペンタデシル、パルミチン酸ヘキサデシル、パルミチン酸オクタデシル、パルミチン酸トリアコンチル、パルミチン酸オクタデシル、パルミチン酸ドコシル、ステアリン酸ビニル、ステアリン酸プロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸ヘプチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸ヘキサデシル、ステアリン酸ヘプタデシル、ステアリン酸オクタデシル、ステアリン酸ドコシル、ステアリン酸ヘキサコシル、ステアリン酸トリアコンチル、ベヘン酸ドデシ

ル、ベヘン酸オクタデシル、ベヘン酸ドコシル、リグノセリン酸トラコシル、メリシン酸ミリシル等が挙げられる。

## 【0038】

高級アルキル基を有するケトンとしては、例えば、8-ペンタデカノン、9-ヘプタデカノン、10-ノナデカノン、11-ヘンエイコサノン、12-トリコサノン、14-ヘプタコサノン、16-ヘントリアコンタノン、18-ペンタトリアコンタノン、22-トリテトラコンタノン、2-ペンタデカノン、2-ヘキサデカノン、2-ヘプタデカノン、2-オクタデカノン、2-ノナデカノン等が挙げられる。

## 【0039】

二塩基酸エステルとしては、ジエステルが好ましく、下記一般式(11)で表わされるものである。

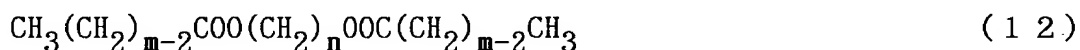


(式中、R、R'はアルキル基を示し、このアルキル基の炭素数は1～30が好ましく、1～22がより好ましい。R、R'は同一であっても異なってもよい。nは、1～30が好ましく、2～20がより好ましい。)

具体的には、コハク酸ジエステル、アジピン酸ジエステル、セバシン酸ジエステル、1, 18-オクタデカメチレンジカルボン酸エステル等が挙げられる。

## 【0040】

多価アルコールジ脂肪酸エステルとしては、下記一般式(12)で表わされるものが挙げられる。



(式中、nは2～40、好ましくは3～30、より好ましくは4～22である。mは2～40、好ましくは3～30、より好ましくは4～22である。)

具体的には、1, 3プロパンジオールジアルカン酸エステル、1, 6ヘキサンジオールジアルカン酸エステル、1, 10デカンジオールジアルカン酸エステル、1, 18オクタデカンジオールジアルカン酸エステル等が挙げられる。

## 【0041】

脂肪酸モノアミドとしては、下記一般式(13)で表されるものが挙げられる



(式中、 $R_1$ は炭素数1～25の直鎖状炭化水素鎖、 $R_2$ は炭素数1～26の直鎖状炭化水素鎖、メチロール基又は水素を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ の少なくともいずれか一方が炭素数10以上の直鎖状炭化水素鎖である。)

具体的には、N-ラウリルラウリン酸アミド、N-パルミチルパルミチン酸アミド、N-ステアリルパルミチン酸アミド、N-ベヘニルパルミチン酸アミド、N-パルミチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ベヘニルステアリン酸アミド、N-パルミチルベヘン酸アミド、N-ステアリルベヘン酸アミド、N-ベヘニルベヘン酸アミド等を挙げることができる。

【0042】

脂肪族ウレア化合物としては、下記一般式(14)で表されるものが挙げられる。



(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は、アルキル基、脂環族基、芳香族基を示し、少なくともいずれか一方は炭素数1～26の直鎖状炭化水素鎖である。)

具体的には、N-ブチル-N'-ステアリル尿素、N-フェニル-N'-ステアリル尿素、N-ステアリル-N'-ステアリル尿素、N-ベヘニル-N'-ステアリル尿素、N-ステアリル-N'-ベヘニル尿素、N-ベヘニル-N'-ベヘニル尿素等が挙げられる。

【0043】

本発明の熱可逆記録媒体は、温度に依存して透明状態と不透明状態とが可逆的に変化する条件が、下記(i)～(iii)に記載の条件を満足するものであることが好ましい。

- (i) 透明化上限温度が115℃以上であること。
- (ii) 透明化上限温度と不透明化下限温度の温度差が20℃以下であること。
- (iii) 透明化温度幅が30℃以上であること。

【0044】

透明化上限温度( $T_{tu}$ )、不透明化(白濁化)下限温度( $T_{sl}$ )、透明化上限

温度と不透明化下限温度の温度差 ( $\Delta T_{ts}$ )、透明化開始温度 ( $T_{ta}$ )、透明化温度幅 ( $\Delta T_w$ ) は、下記のとおり決定される。

まず、白濁化された熱可逆記録媒体を用意する。

透明化された媒体や十分に白濁されていない媒体を用いるには、十分に加熱したホットプレートに媒体を押しあて加熱することによって、事前に媒体を白濁させる。加熱する時間は 10 ～ 30 秒程度でよい。

加熱する温度が白濁化するために十分な温度であることを確認するのは、その温度よりやや高い温度（例えば、10℃高い温度）で再度加熱してみればよい。

白濁度が両者で変わらなければ最初の加熱温度が白濁化するために十分に高い温度であったことになる。

やや高い温度で加熱した方が白濁度が高くなっていれば、最初の温度ではまだ温度が低かったことになり、加熱温度を上げて再度同じことを繰り返せばよい。

#### 【 0 0 4 5 】

次に、この白濁化された記録媒体を温度を変えて加熱し、透明になる温度を調べる。記録媒体の加熱には熱傾斜試験機（東洋精機製 HG-100）を用いる。

この熱傾斜試験機は、5つの加熱ブロックを持ち、各ブロックは個別に温度を設定でき、加熱時間、圧力をコントロールすることも可能であり、設定された条件で、一度に5つの異なる温度で媒体を加熱することができる。

具体的には、加熱時間を 1 秒とし、加熱時の圧力は約  $2.5 \text{ kg/cm}^2$  とし、加熱温度は、加熱しても白さが変化しない低温度から 1 ～ 5℃ の等温度間隔で十分に白濁する温度まで加熱する。

熱ブロックへの媒体の粘着を防ぐため、ポリイミドやポリアミドの薄い（10  $\mu\text{m}$  以下）フィルムを上にもせてもよい。

このように加熱した後、常温に冷却し、マクベス RD-914 反射濃度計を用い、各温度で加熱した部分の濃度を測定し、図 2 のように横軸を熱傾斜試験機の設定温度、縦軸を反射濃度としたグラフを作成する。

図 2 は、この熱傾斜試験機の設定温度と反射濃度との関係を示すグラフである。熱可逆記録媒体が透明な支持体を用いている場合には、光を吸収するシートか、A1 等の金属を蒸着した光を正反射するシートを、この媒体の背面に敷いて濃

度を測定する。

グラフは各温度毎の濃度値をプロットした後、プロットした隣接点同士を直線で結ぶことにより完成される。作成されたグラフは通常、図 2 に示すように台形状となる。

#### 【 0 0 4 6 】

これらのデータは、感熱層と支持体を合わせた該媒体の厚みや材質によって影響を受ける。

該媒体の厚みは、 $300\mu\text{m}$ 以下であれば厚みの影響は受けず、ほぼ同じデータが得られるが、それ以上の厚みの場合は、支持体側を削ったり、剥がしたりして厚みを $300\mu\text{m}$ 以下にするか、厚みの厚い分を換算すればよい。

材質はポリマー主体ならばいずれでもよいが、金属等の場合は換算することが必要である。

このグラフから、上記の透明化上限温度や白濁化下限温度等を読み取り計算していく。

最初にこのグラフの中で最大濃度値 ( $D_{\text{max}}$ ) を読み取る。次に  $y = 0.7 \times D_{\text{max}}$  の線を引き、この線より高濃度のプロット点を選択する。

このプロット点の数は 5 ～ 20 点が好ましい。

プロット点の数が少ないと、この後の計算結果が不確かなものとなる。

プロット点の数が少ない場合には、前述の熱傾斜試験機での加熱の温度間隔を狭くし、数を増やすことが必要である。

選択されたプロット点のうち、濃度値の大きいもの、濃度値の小さいものを各々同数だけ除外し、残ったものの濃度値を平均したものを平均透明濃度 ( $D_{\text{tav}}$ ) とする。

濃度値の大、小を除外する割合は選択されたプロット点のうち、各々 10 ～ 30 %、好ましくは、15 ～ 25 % である。

このように濃度値が大きいものと小さいものを除外することにより、媒体の透明濃度の正確な値が算出できる。

#### 【 0 0 4 7 】

次に、透明化下限濃度 ( $D_{\text{tm}}$ ) を、下記数式 (1) により算出する。

$$D_{tm} = D_{tav} - 0.2 \times (D_{tav} - D_{min}) \quad (1)$$

ここで  $D_{min}$  は最大白濁濃度であり、温度を上げていって、隣接した3点のプロット点が濃度値 0.3 以内になったとき、その3点の濃度の平均値から算出される。 $D_{tm}$  はこの濃度以上であれば目視でほぼ透明に見える濃度を表わす。

さらに、グラフ上に  $y = D_{tm}$  の線を引き、濃度温度曲線との交点の温度を求める。

この交点のうち、低温側を透明化下限温度 ( $T_{tl}$ )、高温側を透明化上限温度 ( $T_{tu}$ ) とする。透明化温度幅 ( $\Delta T_w$ ) は、下記数式 (2) により求められる。

$$\Delta T_w = T_{tu} - T_{tl} \quad (2)$$

また、白濁化上限濃度 ( $D_s$ ) は、下記数式 (3) によって算出される。

$$D_s = D_{min} + 0.1 \times (D_{tav} - D_{min}) \quad (3)$$

グラフ上に  $y = D_s$  の線を引き、濃度-温度曲線の透明から白濁へと変化する部分との交点の温度を白濁化下限温度 ( $T_{sl}$ ) とする。

透明化上限温度と白濁化下限温度の差 ( $\Delta T_{ts}$ ) は、下記数式 (4) で求められる。

$$\Delta T_{ts} = T_{sl} - T_{tu} \quad (4)$$

透明化開始濃度 ( $D_{ta}$ ) は、下記数式 (5) で求められる。

$$D_{ta} = D_{min} + 0.25 \times (D_{tav} - D_{min}) \quad (5)$$

透明化開始温度 ( $T_{ta}$ ) は、図 2 に示されるように  $y = D_{ts}$  とグラフの交点から求められる。

【0048】

透明化上限温度 ( $T_{tu}$ ) は、115℃以上であることが好ましい。

$T_{tu}$  が高温になることにより、画像耐久性を低下させることなく、透明化温度幅の拡大が可能となる。

透明化上限温度 ( $T_{tu}$ ) は 120℃以上が好ましく、125℃以上がより好ましく、130℃以上がさらに好ましい。

この温度が高くなるほど印字感度が向上する。

また、 $T_{tu}$  は 170℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましく、150



℃以下がさらに好ましい。

この温度が低いほど印字感度が向上する。

透明化上限温度と白濁化下限温度の差 ( $\Delta T_{ts}$ ) は、20℃以下であることが好ましい。

$T_{ts}$ がこれより大きくなると、白濁になる温度が必要以上に高くなるため、白濁画像を形成する際、非常に高いエネルギーが必要となり、画像の形成と消去を繰り返すと媒体表面に傷がついたり、画像の白濁度が低下してしまうので望ましくない。

$\Delta T_{ts}$ は15℃以下が好ましく、10℃以下がより好ましい。

【0049】

透明化開始温度 ( $T_{ta}$ ) は、95℃未満が好ましく、90℃以下がより好ましく、85℃以下がさらに好ましい。

また、 $T_{ta}$ は、70℃以上が好ましく、75℃以上がより好ましい。

この温度が低いと消去性が向上し、高いと画像耐熱性が向上する。

透明化温度幅 ( $\Delta T_w$ ) は30℃以上であることが好ましい。

$\Delta T_w$ がこれより小さくなると消去性が低下する。

透明化温度幅 ( $\Delta T_w$ ) は、40℃以上がより好ましく、45℃以上がさらに好ましく、50℃以上がより特に好ましい。

この温度幅が広い方が消去性が向上する。

また、 $\Delta T_w$ は100℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましく、80℃以下がさらに好ましい。

特に、透明化温度幅 ( $\Delta T_w$ ) がより広くなると消去の際の処理速度が速くなくても均一な消去が可能になるという利点がある。

この場合の $\Delta T_w$ は60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましい。

特に、透明化温度幅 ( $\Delta T_w$ ) がより広くなると消去の際の処理速度が速くなくても均一な消去が可能になるという利点がある。

この場合の $\Delta T_w$ は、60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましい。

【0050】

感熱層に使用される母材としての樹脂は、有機低分子物質を均一に分散保持し

た層を形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。

このため樹脂母は透明性が良く、機械的に安定で、かつ成膜性の良い樹脂が好ましい。

この樹脂は、そのガラス転移温度が50℃以上のものが好ましく、60℃以上がより好ましく、70℃以上がさらに好ましくい。

また、ガラス転移温度が100℃未満が好ましく、90℃未満がより好ましい

。ガラス転移温度が低すぎると画像耐熱性が低下し、高すぎると消去性が低下するので望ましくない。

#### 【0051】

この樹脂は、ゲル分率が、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、70%以上がさらに好ましく、80%以上がより特に好ましい。

ここにゲル分率とは、溶媒中で樹脂溶質が相互作用により独立運動性を喪失して集合し個化した状態（ゲル）を生じるときのそのゲルの生成比率をいう。

ゲル分率が小さいと繰り返し耐久性が低下するので、ゲル分率を向上させるには、樹脂中に熱、UV、EB等によって硬化する硬化性樹脂を混合するか、樹脂自身を架橋すればよい。

#### 【0052】

ゲル分率測定方法としては、支持体より膜を剥離してその膜の初期重量を測定し、その後に膜を400メッシュ金網に挟んで、架橋前の樹脂が可溶性溶剤中に24時間浸してから真空乾燥して、乾燥後の重量を測定する。

ゲル分率計算は、下記式によって行なう。

$$\text{ゲル分率}(\%) = [\text{乾燥後重量}(\text{g}) / \text{初期重量}(\text{g})] \times 100$$

この計算でゲル分率を算出するときに、感熱層中の樹脂成分以外の有機低分子物質粒子等の重量を除いて計算を行なう。

この際、予め有機低分子物質重量が分からないときには、TEM、SEM等の断面観察により、単位面積あたりに占める面積比率と樹脂と有機低分子物質のそれぞれの比重により重量比率を求めて、有機低分子物質重量を算出して、ゲル分率値を算出すればよい。

また、上記測定の際に、支持体上に可逆性感熱層が設けられており、その上に保護層等の他の層が積層されている場合や、支持体と感熱層の間に他の層がある場合には、上記したように、まず、上記したTEM、SEM等の断面観察により可逆性感熱層及びその他の層の膜厚を調べておき、その他の層の膜厚分の表面を削り、可逆性感熱層表面を露出させると共に、可逆性感熱層を剥離して前記測定方法と同様にゲル分率測定を行なえばよい。

また、この方法において感熱層上層に紫外線硬化樹脂等からなる保護層等がある場合には、この層が混入するのを極力防ぐために、保護層分の膜厚分を削ると共に感熱層表面も少し削りゲル分率値への影響を防ぐ必要がある。

#### 【0053】

この樹脂は架橋されることが好ましい。

架橋した該媒体は、印字と消去を繰り返しても感熱層内部の構造が変化しにくく、白濁度、透明度の低下がない等、繰り返し耐久性が向上する。

架橋する場合には樹脂中にヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクロイル基等の官能基を有することが好ましい。

架橋の方法としては、熱架橋、UVやEBの照射による方法があり、イソシアネート化合物や官能性アクリル又はメタクリルモノマー等の架橋剤を添加し架橋することが好ましい。

#### 【0054】

このような樹脂としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレートもしくはポリメタクリレート又はアクリレート-メタクリレート共重合体；シリコン樹脂等が挙げられる。

これらの樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0055】

ヒドロキシル基を有する熱可塑性樹脂とイソシアネート化合物の組み合わせの

場合には、イソシアネート化合物は鎖式イソシアネート化合物と環式イソシアネート化合物を混合して用いることが好ましい。

鎖式イソシアネート化合物のみを用いた場合には、架橋された樹脂は通常柔軟になり消去性は向上するが、感熱層が柔らかすぎると繰り返し耐久性や画像耐熱性が低下するという欠点がある。

逆に、環式イソシアネート化合物のみを用いた場合には、架橋された樹脂は剛直になり繰り返し耐久性や画像耐熱性は向上するが、消去性が低下するという欠点がある。

鎖式イソシアネート化合物と環式イソシアネート化合物を混合して用いることにより、消去性と耐久性、耐熱性を両立させることが可能になる。

鎖式イソシアネート化合物と環式イソシアネート化合物の混合比は、重量比で 90 : 10 ~ 10 : 90 であることが好ましく、90 : 10 ~ 30 : 70 がより好ましく、80 : 20 ~ 30 : 70 がさらに好ましい。

鎖式イソシアネート化合物が多いほど消去率や最大消去傾斜が向上し、ひいては、コントラストの向上が可能になる。

#### 【0056】

鎖式イソシアネート化合物としては、例えば、トリオール等の水酸基を有する鎖式化合物とヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系のイソシアネートを直接もしくは単数または複数のエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを介して反応させたものが挙げられる。

鎖式イソシアネート化合物の分子量は 500 以上が好ましく、700 以上がより好ましく、1000 以上がさらに好ましい。

また、5000 以下が好ましく、4000 以下がより好ましく、3000 以下がさらに好ましい。

分子量が小さすぎると、架橋された塗膜が柔軟な構造をとりにくくなるため消去性が低下し、分子量が大きすぎると分子が動きにくくなるため架橋度が低下し耐久性が低下する。

1つのイソシアネート基当たりの分子量は、250 以上が好ましく、300 以上がより好ましく、400 以上がさらに好ましい。

また、2000以下が好ましく、1500以下がより好ましく、1000以下がさらに好ましい。

1つのイソシアネート基当たりの分子量が小さすぎると、架橋された塗膜が柔軟な構造をとりにくくなるため消去性が低下し、分子量が大きすぎると、分子が動きにくくなるため架橋度が低下し耐久性が低下する。

【0057】

環式イソシアネート化合物とは、ベンゼン環又はイソシアヌレート環を有するイソシアネート化合物である。

この中でもイソシアヌレート環を有するタイプは、黄変がないため好適に用いられる。

環式イソシアネート化合物も環状構造以外にアルキレン鎖等の鎖状構造を有することが好ましい。

環式イソシアネート化合物の分子量は、100以上が好ましく、200以上がより好ましく、300以上がさらに好ましい。

また、1000未満が好ましく、700未満がより好ましい。

この分子量が小さすぎると、塗膜形成時の加熱によって蒸発して塗膜が架橋できなくなり耐久性が低下し、分子量が大きすぎると剛直な構造が形成できなくなり耐久性が低下する。

鎖式イソシアネート化合物と環式イソシアネート化合物の混合物は、上記の材料を混合して用いてもよく、混合された商品を用いてもよい。

混合物の商品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「コロネート 2298-90T」等があるが、これらに限定されるものではない。

【0058】

本発明の熱可逆記録媒体の感熱層の厚さは、1～30 $\mu$ mが好ましく、2～20 $\mu$ mがより好ましく、4～15 $\mu$ mがさらに好ましい。

記録層が厚すぎると、層内での熱の分布が発生し均一に透明化することが困難となる。

また、感熱層が薄すぎると、白濁度が低下し、コントラストが低くなる。

なお、記録層中の脂肪酸の量を増加させ、また、感熱層中の樹脂を架橋するこ

とにより、白濁度を増すことができる。

【0059】

感熱層中の有機低分子物質と樹脂との割合は、重量比で2 : 1 ~ 1 : 16程度が好ましく、1 : 2 ~ 1 : 8がより好ましく、1 : 2 ~ 1 : 5が特に好ましく、1 : 2 ~ 1 : 4がより特に好ましい。

1 : 2.5 ~ 1 : 4が最も好ましい割合である。

樹脂の比率が上記以下になると、有機低分子物質を樹脂中に保持した膜に形成することが困難となり、また上記以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難になる。

【0060】

本発明においては、感熱層上に感熱層を保護するために保護層を設けることができる。

この保護層の厚さは、0.1 ~ 5  $\mu$ mが適当であり、その材料としては、シリコーン系ゴム、シリコーン樹脂（特開昭63-221087号公報に記載）、ポリシロキサングラフトポリマー（特開昭63-317385号公報に記載）や紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂（特開平02-566号公報に記載）等が挙げられる。

これらの中には、有機又は無機のフィラーを含有させることができる。

【0061】

また、保護層形成液の溶剤やモノマー成分等から感熱層を保護するために、保護層と感熱層との間に中間層を設けることができる（特開平1-133781号公報に記載）。

中間層の材料としては、感熱層に用いる樹脂を挙げることができるが、その他に、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、UV硬化樹脂、EB硬化樹脂が使用可能である。

このようなものとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。

中間層の厚さは、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

中間層の厚さが、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、保護効果が低下し、 $2 \mu\text{m}$ を越えると熱感度が低下する。

【0062】

さらに、支持体と感熱層の間等に、光を正反射する層を設けて、コントラストを向上させることもできる。

この光反射層は通常、アルミニウムなどの金属を $100 \sim 1000 \text{\AA}$ 程度の厚さに蒸着することによって形成される。

【0063】

本発明は、次に、上記熱可逆記録媒体を設けたことを特徴とする情報記録部を有する部材を提供する。

情報記録部を有する部材としては、カード、ディスク、ディスクカートリッジ、又はテープカセットを挙げることができる。

本発明の熱可逆記録媒体における可逆表示可能な感熱層と情報記憶部の両方を、例えば、同一のカードに設けることにより、情報記憶部に記憶された情報の一部を感熱層に表示することにより、カード所有者等は、特別な装置がなくてもカードを見るのみで情報を確認ことができ、その利便性が向上する。

【0064】

情報記憶部は、必要な情報を記憶できるものであればいずれでもよいが、磁気記録、接触型IC、非接触型IC、光メモリが好ましい。

磁気記録層としては、通常用いられる酸化鉄、バリウムフェライト等と塩ビ系やウレタン系又はナイロン系樹脂等を用い、支持体に塗工形成するか、または蒸着、スパッタリング等の方法により樹脂を用いず形成される。

磁気記録部は、支持体の感熱層の反対面に設けてもよく、支持体と感熱層の間、感熱層上の一部に設けてもよい。

また、表示に用いる可逆感熱材料をバーコード、2次元コード等により記憶部に用いてもよい。

これらの中では、磁気記録、ICが特に好ましい。

【0065】

本発明はまた、上記熱可逆記録媒体を有し、この熱可逆記録媒体の感熱層形成面の反対面に、接着剤層又は粘着剤層を設けたことを特徴とする熱可逆記録ラベルを提供する。

接着剤層又は粘着剤層の材料は、一般的に用いられているものが使用可能である。

例えば、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、酢ビ系樹脂、酢酸ビニル－アクリル系共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル系共重合体、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラル系樹脂、アクリル酸エステル系共重合体、メタクリル酸エステル系共重合体、天然ゴム、シアノアクリレート系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

接着剤層又は粘着剤層の材料は、ホットメルトタイプでもよく、剥離紙を用いたものであってもよく、無剥離紙タイプでもよい。

#### 【0066】

このように、接着剤層又は粘着剤層を設けることにより、感熱層の塗布が困難な磁気ストライプ付塩ビカード等の厚手の基板の全面又は一部に貼ることができる。

これにより、磁気に記憶された情報の一部を表示することができる等、この媒体の利便性が向上する。

このような接着剤層又は粘着剤層を設けた熱可逆記録ラベルは、上記の磁気付塩ビカードだけでなく、ICカードや光カード等の厚手カードにも適用できる。

#### 【0067】

また、この熱可逆記録ラベルは、フロッピーディスク、MDやDVD-RAM等の記憶情報が書換可能なディスクを内蔵したディスクカートリッジ上の表示ラベルの代わりとして用いることができる。

図3に、熱可逆記録ラベルをMDのディスクカートリッジ上に貼った例を示す。



さらに、CD-RW等のディスクカートリッジを用いないディスクの場合には、直接ディスクに熱可逆記録ラベルを貼ることや、直接ディスク上に感熱層を設けることもできる。

このようにすることにより、それらの記憶内容の変更に応じて自動的に表示内容を変更する等の用途への応用が可能である。

図4に、熱可逆記録ラベルをCD-RW上に貼った例を示す。

#### 【0068】

本発明の熱可逆記録ラベルは、CD-Rなどの追記型ディスク上に熱可逆記録ラベルを貼って、CD-Rに追記した記憶情報の一部を書換え表示することも可能である。

図5は、AgInSbTe系の相変化形記憶材料を用いた光情報記録媒体（CD-RW）上に熱可逆記録ラベルを形成した構成の例である。

基本的な構成は、案内溝を有する基体上に第一誘電体層、光情報記憶層、第二誘電体層、反射放熱層、中間層が設けられ、基体の裏面にハードコート層を有する。

さらに、中間層上に熱可逆記録ラベルが貼付されている。

誘電体層は必ずしも記録層の両側に設ける必要はないが、基体がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には、第一誘電体層を設けることが望ましい。

#### 【0069】

さらに、図6に示すように、ビデオテープカセットの表示ラベルとして用いてもよい。

厚手カード、ディスクカートリッジ、ディスク上に熱可逆記録機能を設ける方法としては、上記の熱可逆記録ラベルを貼る方法以外に、それらの上に感熱層を直接塗布する方法や、予め別の支持体上に感熱層を形成しておき、厚手カード、ディスクカートリッジ、ディスク上に感熱層を転写する方法等がある。

転写する場合には、感熱層上にホットメルトタイプ等の接着層や粘着層を設けておいてもよい。

厚手カード、ディスク、ディスクカートリッジ、テープカセット等のように剛

直なものの上に熱可逆記録ラベルを貼着したり、感熱層を設ける場合には、サーマルヘッドとの接触性を向上させ、画像を均一に形成するために弾力があり、クッションとなる層又はシートを、剛直な基体とラベル又は感熱層の間に設けることが好ましい。

## 【0070】

例えば、本発明の可逆性感熱記録媒体は、図7aに示されるように、支持体(11)上に、可逆性感熱記録層(13)、保護層(14)を設けてなるフィルム、図7bに示されるように、支持体(11)上に、アルミ反射層(12)、可逆性感熱記録層(13)、保護層(14)を設けてなるフィルム、図7cに示されるように、支持体(11)上に、アルミ反射層(12)、可逆性感熱記録層(13)、保護層(14)を設け支持体(11)の裏面に磁気記録層(16)を設けてなるフィルム、を図8に示されるように、印刷表示部(23)を有するカード(21)に加工した形態とすることがでる。

## 【0071】

さらに、例えば、図9aに示されるように、支持体(11)上に、アルミ反射層(12)、可逆性感熱記録層(13)、保護層(14)を設けてなるフィルムをカード状に加工し、ICチップを納める窪み部(23)を形成するとともにカード状に加工した形態とすることができる。

この例においては、カード状の可逆性感熱記録媒体に書き換え記録部(24)がラベル加工されると共に、可逆性感熱記録媒体の裏面側には所定箇所にICチップ埋め込み用窪み部(23)が形成されており、この窪み部(23)に、図9bに示されるようなウェハ(231)が組込まれて固定される。

ウェハ(231)は、ウェハ基板(232)上に集積回路(233)が設けられると共に、この集積回路(233)に電氣的に接続されている複数の接触端子(234)がウェハ基板(232)に設けられる。

この接触端子(234)は、ウェハ基板(232)の裏面側に露出しており、専用のプリンタ(リーダライタ)がこの接触端子(234)に電氣的に接触して所定の情報を読み出したり書き換えたりできるように構成されている。

## 【0072】

この可逆的感熱記録カードの機能例を、図 1 0 を参照しつつ説明する。

図 1 0 ( a ) は、集積回路 ( 2 3 3 ) を示す概略の構成ブロック図であり、 ( b ) は R A M の記憶データの 1 例を示す構成ブロック図である。

集積回路 ( 2 3 3 ) は、例えば、 L S I で構成されており、その中には制御動作を所定の手順で実行することのできる C P U ( 2 3 5 ) と、 C P U ( 2 3 5 ) の動作プログラムデータを格納する R O M ( 2 3 6 ) と、必要なデータの書き込み及び読み出しができる R A M ( 2 3 7 ) を含む。

さらに集積回路 ( 2 3 3 ) は、入力信号を受けて C P U ( 2 3 5 ) に入力データを与えるとともに C P U ( 2 3 5 ) からの出力信号を受けて外部に出力する入出力インターフェース ( 2 3 8 ) と、図示していないが、パワーオンリセット回路、クロック発生回路、パルス分周回路 ( 割込パルス発生回路 ) 、アドレスデコード回路とを含む。

C P U ( 2 3 5 ) は、パルス分周回路から定期的に与えられる割込パルスに応じて、割込制御ルーチンの動作を実行することが可能となる。

また、アドレスデコード回路は C P U ( 2 3 5 ) からのアドレスデータをデコードし、 R O M ( 2 3 6 ) 、 R A M ( 2 3 7 ) 、入出力インターフェース ( 2 3 8 ) にそれぞれ信号を与える。

入出力インターフェース ( 2 3 8 ) には、複数 ( 図中では 8 個 ) の接触端子 ( 2 3 4 ) が接続されており、上記の専用プリンタ ( リーダライタ ) からの所定データがこの接触端子 ( 2 3 4 ) から入出力インターフェース ( 2 3 8 ) を介して C P U ( 2 3 5 ) に入力される。 C P U ( 2 3 5 ) は、入力信号に応答して、かつ R O M ( 2 3 6 ) 内に格納されたプログラムデータに従って、各動作を行い、かつ、所定のデータ、信号を入出力インターフェース ( 2 3 8 ) を介してカードリーダーライタに出力するものである。

#### 【 0 0 7 3 】

図 1 0 ( b ) に示されるように、 R A M ( 2 3 7 ) は複数の記憶領域 ( 2 3 9 a ) ~ ( 2 3 9 f ) を含む。

例えば、領域 ( 2 3 9 a ) にはカード番号が記憶され、 ( 2 3 9 b ) には例えば、カード所有者の氏名、住所、電話番号等の I D データが記憶され、領域 ( 2

39c)には例えば、所有者の使用しうる残存有価価値又は有価物に相当する情報が記憶され、領域(239d)(239e)(239f)及び(239g)には使用済の有価価値又は有価物に相当する情報が記憶される。

【0074】

本発明は、さらに、上記熱可逆記録媒体、上記情報記憶部を有する部材又は上記ラベルを用い、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理方法及び上記熱可逆記録媒体、上記情報記憶部を有する部材又は上記ラベルを有し、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理装置を提供する。

【0075】

画像の形成は、サーマルヘッド、レーザ等、該媒体を画像上に部分的に加熱可能である画像記録手段が用いられる。

画像の消去は、ホットスタンプ、セラミックヒータ、ヒートローラ、熱風等や、サーマルヘッド、レーザ等の画像消去手段が用いられる。

この中でも、セラミックヒータが好ましく用いられる。セラミックヒータを用いることにより、装置が小型化でき、かつ安定した消去状態が得られ、コントラストのよい画像が得られる。

セラミックヒータの設定温度は、100℃以上が好ましく、110℃以上がより好ましく、115℃以上がさらに好ましい。

また、画像消去手段としてサーマルヘッドを用いることにより、さらに装置全体の小型化が可能となる。

さらに、消費電力を低減することが可能であり、バッテリー駆動のハンディタイプの装置も可能となる。

形成用と消去用を兼ねて一つのサーマルヘッドとすれば、さらに小型化が可能となる。

一つのサーマルヘッドで形成と消去を行なう場合、一度前の画像を全部消去した後、あらためて新しい画像を形成してもよく、画像毎にエネルギーを変えて一度に前の画像を消去し、新しい画像を形成していくオーバーライト方式も可能である。

オーバーライト方式では、形成と消去を合わせた時間が少なくなり、記録のスピードアップにつながる。

感熱層と情報記憶部を有するカードを用いる場合、上記の装置には、情報記憶部の記憶を読み取る手段と書き換える手段も含まれる。

#### 【 0 0 7 6 】

図 1 1 に、本発明の画像処理装置の例を示す。

図 1 1 は、本発明により画像の消去をセラミックヒータで、画像の形成をサーマルヘッドでそれぞれ行う場合の装置の概略例を示す。

図 1 1 の画像処理装置においては、最初、記録媒体の磁気記録層に記憶された情報を磁気ヘッドで読み取り、次に、セラミックヒータで可逆性感熱層に記録された画像を加熱消去し、さらに、磁気ヘッドで読み取られた情報をもとにして、処理された新たな情報がサーマルヘッドにより、逆性感熱層に記録される。

その後、磁気記録層の情報も新たな情報に書き替えられる。

#### 【 0 0 7 7 】

すなわち、図 1 1 の画像処理装置においては、感熱層の反対側に磁気記録層を設けた熱可逆性記録媒体 ( 1 ) は往復の矢印で図示されている搬送路に沿って搬送され、又は搬送路に沿って装置内を逆方向に搬送される。

熱可逆性記録媒体 ( 1 ) は、磁気ヘッド ( 3 4 ) と搬送ローラ ( 3 1 ) 間で磁気記録層に磁気記録又は記録消去され、セラミックヒータ ( 3 8 ) と搬送ローラ ( 4 0 ) 間で像消去のため加熱処理され、サーマルヘッド ( 5 3 ) 及び搬送ローラ ( 4 7 ) 間で像形成され、その後、装置外に搬出される。

ただし、磁気記録の書き替えは、ミックヒータによる画像消去の前であっても後であってもよい。

また、所望により、セラミックヒータ ( 3 8 ) と搬送ローラ ( 4 0 ) 間を通過後、又はサーマルヘッド ( 5 3 ) 及び搬送ローラ ( 4 7 ) 間を通過後、搬送路を逆方向に搬送され、セラミックヒータ ( 3 8 ) による再度の熱処理、サーマルヘッド ( 5 3 ) による再度の印字処理を施すことができる。

#### 【 0 0 7 8 】

#### 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これら実施例によって本発明はなんら限定されるものではない。

なお、「部」及び「%」は、いずれも重量基準である。

【 0 0 7 9 】

実施例 1

大日本インキ工業社製磁気原反（メモリディック、DS-1711-1040 : 188  $\mu$ m 厚さの透明 PET フィルム上に磁気記録層及びセルフクリーニング層を塗工したもの）の PET フィルム側に、約 400 Å の Al を真空蒸着して光反射層を設けた。

その上に、

塩化ビニル-酢酸ビニル-リン酸エステル共重合体 10 部

（電気化学工業社製、デンカビニール # 1000P）

メチルエチルケトン 45 部

トルエン 45 部

からなる溶液を塗布、加熱乾燥し、約 0.5  $\mu$ m 厚さの接着層を設けた。

次に、塩化ビニル系共重合体（日本ゼオン社製、M110）26 部をメチルエチルケトン 230 部に溶解した樹脂溶解液中に、

ベヘン酸ベヘニル（ミヨシ油脂社試作品） 6 部

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ （ミヨシ油脂社試作品） 4 部

を加え、ガラス瓶中に直径 2 mm のセラミックビーズを入れて、ペイントシェーカー（浅田鉄工（株）製）を用い、48 時間分散し、均一な分散液を調製した。

この分散液に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製、コロネート 2298-90T）4 部を加え感熱層液を調製し、上記の磁気記録層を有する PET フィルムの接着層上に塗布、加熱乾燥した後、さらに 60℃ 環境下に 72 時間保存し樹脂を架橋させ、約 10  $\mu$ m 厚さの感熱層を設けた。

この感熱層上に、

ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂 75% 酢酸ブチル溶液

（大日本インキ化学工業社製、ユニディック C7-157） 10 部

イソプロピルアルコール 10 部

からなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥後、80w/cmの高圧水銀灯で紫外線を照射し、硬化させ、約3μm厚の保護層を設け、熱可逆記録媒体を作製した。

【0080】

実施例2

ベヘン酸ベヘニルを8部、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ を2部とした以外は、実施例1と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【0081】

実施例3

ベヘン酸ベヘニルを9部、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ を1部とした以外は、実施例1と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【0082】

実施例4

ベヘン酸ベヘニルを9.5部、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ を0.5部とした以外は、実施例1と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【0083】

実施例5

ベヘン酸ベヘニルを、ジヘプタデシルケトン（日本化成（株）製、ワックスKS）に代えた以外は、実施例2と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【0084】

実施例6

ベヘン酸ベヘニルを、エタノールアミンジステアレート（日本化成（株）製、スリエイドS）に代えた以外は、実施例2と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【0085】

実施例7

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ を、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHNHCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ （ミヨシ油脂社試作品）に代えた以外は、実施例4と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 0 8 6 】

実施例 8

ベヘン酸ベヘニルを、ジヘプタデシルケトン（日本化成（株）製、ワックス K S）に代えた以外は、実施例 7 と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 0 8 7 】

実施例 9

ベヘン酸ベヘニルを、エタノールアミンジステアレート（日本化成（株）製、スリエイド S）に代えた以外は、実施例 7 と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 0

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  を、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ （ミヨシ油脂社試作品）に代えた以外は、実施例 4 と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 0 8 9 】

実施例 1 1

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  を、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOC}(\text{CH}_2)_4\text{OOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ （ミヨシ油脂社試作品）に代えた以外は、実施例 2 と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 2

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  を、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ （ミヨシ油脂社試作品）に代えた以外は、実施例 4 と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

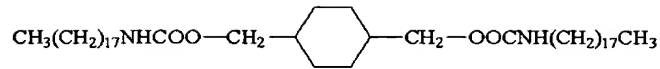
【 0 0 9 1 】

実施例 1 3

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCOCNH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  を、下記の材料（ミヨシ油脂社試作品）に代えた以外は、実施例 2 と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。



## 【化 4】



## 【0 0 9 2】

## 実施例 1 4

約 5 0  $\mu\text{m}$  厚の A 1 蒸着ポリエステルフィルム（東レ社製、# 5 0 メタルミー）の A 1 蒸着面上に、実施例 1 と同様に接着層、感熱層、保護層を形成した。

さらに、支持体の感熱層面の裏面に、約 5  $\mu\text{m}$  のアクリル系粘着剤層を設け、熱可逆記録ラベルを作製した。

このラベルを、図 4 のようにドーナッツ状にして、図 5 のように C D - R W 上に貼り合わせて、可逆表示機能付きの光情報記録媒体を作製した。

上記のように作製した光情報記録媒体を用い、C D - R W ドライブ〔（株）リコー製、M P 6 2 0 0 S）で記憶した情報の一部（年月日、時刻等）を、記録手段（サーマルヘッド）と消去手段（セラミックヒーター）を有する記録装置を用いて、サーマルヘッドの記録エネルギーをそれぞれの媒体の記録温度の変化に合わせて調整して感熱層へ表示記録し、可視化した。

また、該ドライブを用い、光情報記録媒体の記憶層の情報を書き換え、記録装置により消去手段を用い、先の記録を消去し新たにサーマルヘッドで、書き換えた情報を感熱層に書き換え、表示記録した。

さらに、この表示記録の書き換えを 1 0 0 回繰り返したが、記録及び消去は可能であった。

## 【0 0 9 3】

## 実施例 1 5

実施例 1 4 の熱可逆記録ラベルを、図 3 に示すように、ミニディスク（M D）ディスクカートリッジ上に貼り付けた。

M D に記憶された情報の一部（年月日、曲名等）を、記録手段（サーマルヘッド）と消去手段（セラミックヒーター）を有する記録装置を用いて、サーマルヘッドの記録エネルギーをそれぞれの媒体の記録温度の変化に合わせて調整して感熱層へ表示記録し、可視化した。

さらに、この表示記録の書き換えを100回繰り返したが、記録及び消去は可能であった。

## 【0094】

## 比較例1

感熱層の塗工溶液を、下記のとおりとした以外は、実施例1と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

ベヘン酸 (SIGMA社製試薬、純度99%)	5部
エイコサン二酸 (岡村製油社製、SL-20-90)	5部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (ユニオンカーバイト社製、VYHH)	38部
テトラヒドロフラン	210部
トルエン	20部

## 【0095】

## 比較例2

感熱層の塗工溶液を、下記のとおりとした以外は、実施例1と同様にして熱可逆記録媒体を作製した。

ここで形成された感熱層は、白色の粒子が目立ち均一性の悪いものであった。

ベヘン酸ベヘニル (シグマ社製、試薬)	9.5部
エチレンビスベヘン酸アミド (日本化成社製、スリパックスB)	0.5部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 ユニオンカーバイト社製、VYHH)	30部
テトラヒドロフラン	160部

## 【0096】

## 〔評価〕

このようにして作製した熱可逆記録媒体 (実施例1～13、比較例1、2) を用い、下記の評価を行った。

## (1) コントラスト

視認によって評価した。

評価レベル：良好：5 ←→ 不良：1。

## (2) 消去性

予め、該媒体を透明化しておき、九州松下電器製リーダライタ（R-3000）を用い、23℃環境下で、熱傾斜試験機で部分的に白濁化させた後、消去温度の中心近辺の最適消去温度で消去することを、50枚行ない、画像の消去状態を視認して判定した。

評価レベル：○：すべて消去可能。

○～△：薄い消し残りが少し発生。

△：消し残りが時々発生。

×：消し残りが頻繁に発生。

## (3) 耐アンモニア性

試験前の媒体の透明化温度範囲と、炭酸アンモニウム8%水溶液中に48時間浸漬した後との媒体の透明化温度範囲を比較した。

評価レベル：○：変化なし。

×：変化大。

【0097】

結果を表1に示す。

【表1】

	コントラスト	消去性	耐アンモニア性
実施例1	5	○	○
実施例2	5	○	○
実施例3	5	○～△	○
実施例4	5	△	○
実施例5	5	○	○
実施例6	5	○	○
実施例7	5	○	○
実施例8	5	○	○
実施例9	5	○	○
実施例10	5	○	○
実施例11	5	○	○
実施例12	5	○	○
実施例13	5	△	○
比較例1	5	△	×
比較例2	1	×	○

【0098】

【発明の効果】

本発明によれば、透明化する温度幅を広げ、環境温度が変化しても十分な画像消去性及び高コントラストの画像が得られ、十分な不透明度（白濁度）が得られる熱可逆性記録媒体、情報記憶部を有する部材、画像処理方法及び画像処理装置が提供され、熱可逆性記録分野に寄与するところはきわめて多大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る熱可逆記録媒体による透明度の変化を表した図である。

【図 2】

本発明に係る熱可逆記録媒体の透明化上限温度、白濁化下限温度、透明化開始温度、透明化温度幅を説明する図である。

【図 3】

熱可逆記録ラベルを、MDのディスクカートリッジに貼付した例を示す図である。

【図 4】

熱可逆記録ラベルを、CD-RW上に貼付した例を示す図である。

【図 5】

AgInSbTe系の相変化形記憶材料を用いた光情報記録媒体（CD-RW）上に、熱可逆記録ラベルを形成した例を示す図である。

【図 6】

ビデオテープカセットの表示ラベルを示す図である。

【図 7】

本発明に係る熱可逆記録媒体の層構成例を示す図である。

【図 8】

本発明に係る熱可逆記録媒体の 1 例を説明する図である。

【図 9】

本発明に係る熱可逆記録媒体の別の 1 例を説明する図である。

【図 10】

本発明に係る熱可逆記録媒体の使用例を説明する図である。

【図 1 1】

本発明に係る熱可逆記録装置の 1 例を説明する図である。

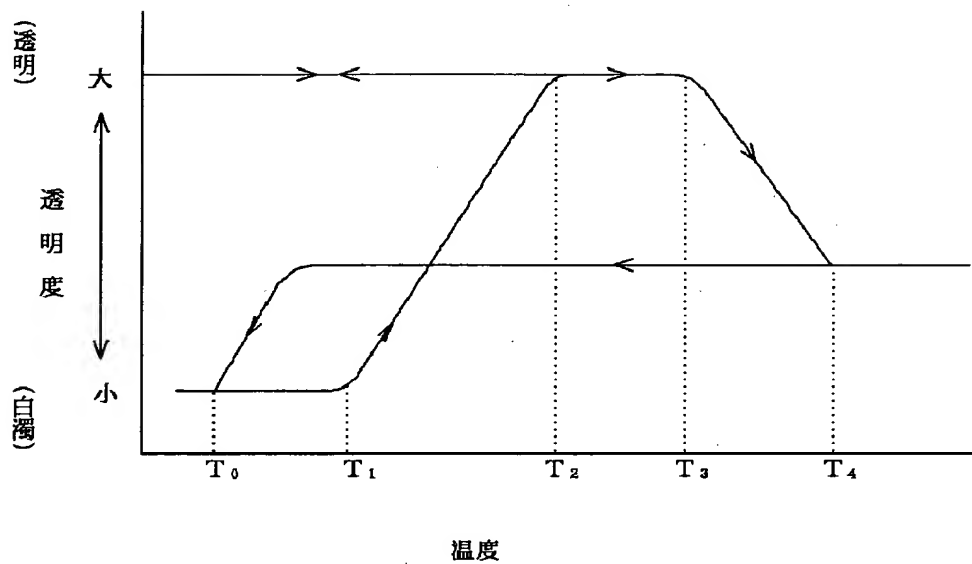
【符号の説明】

- 1        熱可逆性記録媒体
- 1 1     支持体
- 1 2     アルミニウム反射層
- 1 3     感可逆性記録層
- 1 4     保護層
- 1 5     透明 P E T フィルム
- 1 6     空気層
- 1 7     接着層
- 2 0     磁気塗工層
- 2 1     カード
- 2 2     書き換え記録部
- 2 3     I C チップ用窪み部
- 2 4     書き換え記録部のラベル加工
- 3 4     磁気ヘッド
- 3 8     セラミックヒータ
- 4 0     搬送ローラ
- 4 7     搬送ローラ
- 5 3     サーマルヘッド
- 2 3 1   ウエハ
- 2 3 2   ウエハ基板
- 2 3 3   集積回路
- 2 3 4   接触端子
- 2 3 5   C P U
- 2 3 6   R O M
- 2 3 7   R A M
- 2 3 8   入出力用インターフェース

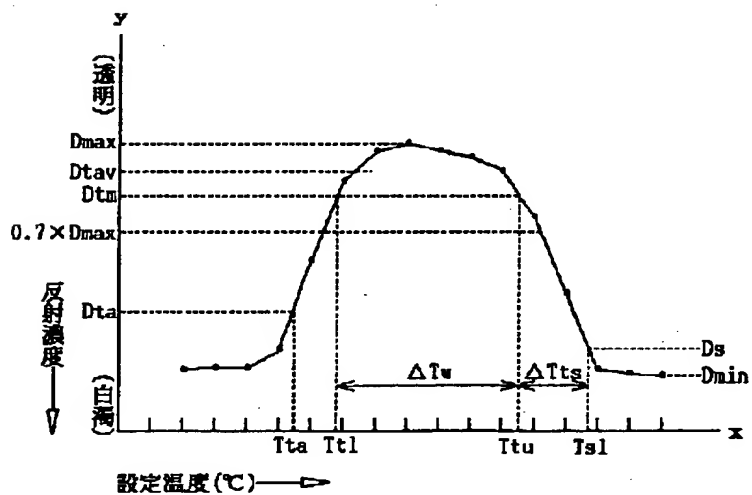
2 3 9 R A M 記 憶 領 域 の 情 報

【書類名】 図面

【図 1】



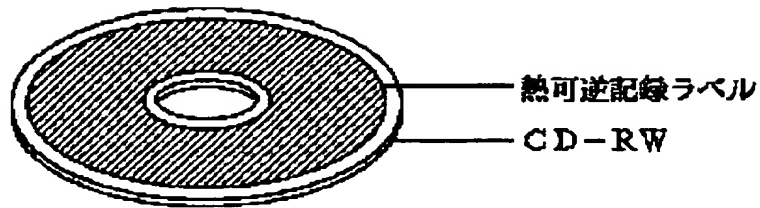
【図 2】



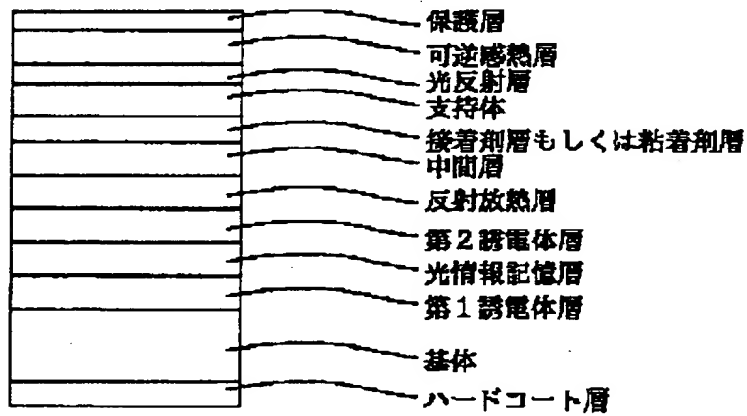
【図 3】



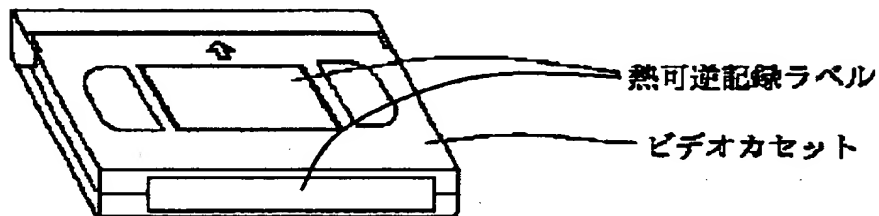
【図 4】



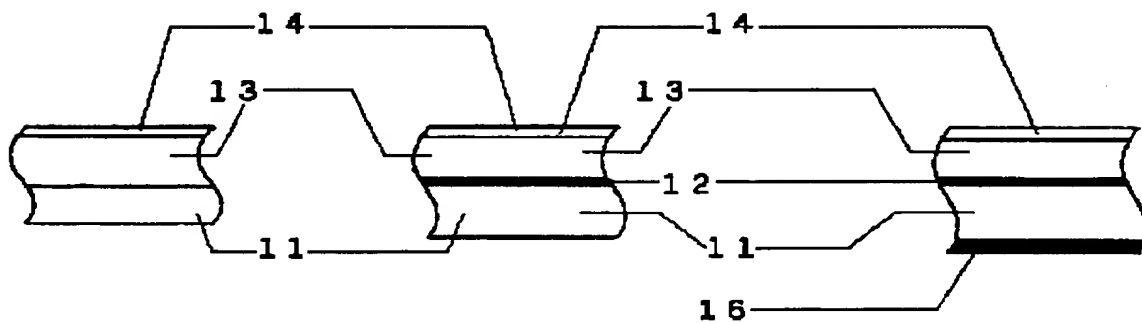
【図 5】



【図 6】



【図 7】



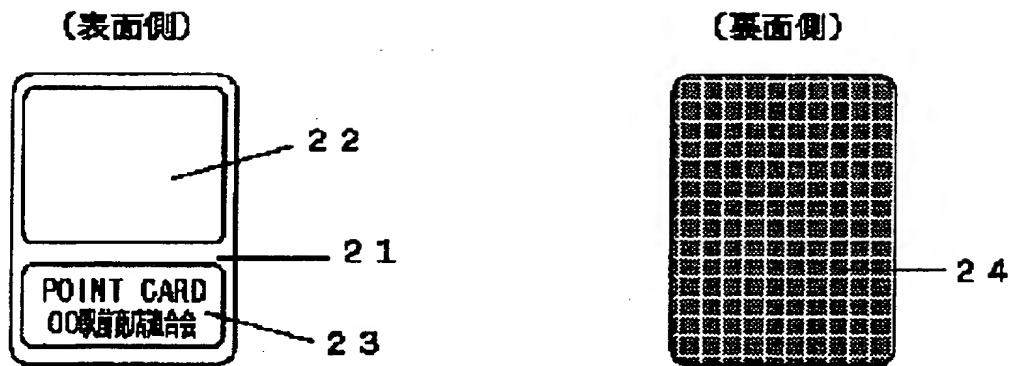
(図7-a)

(図7-b)

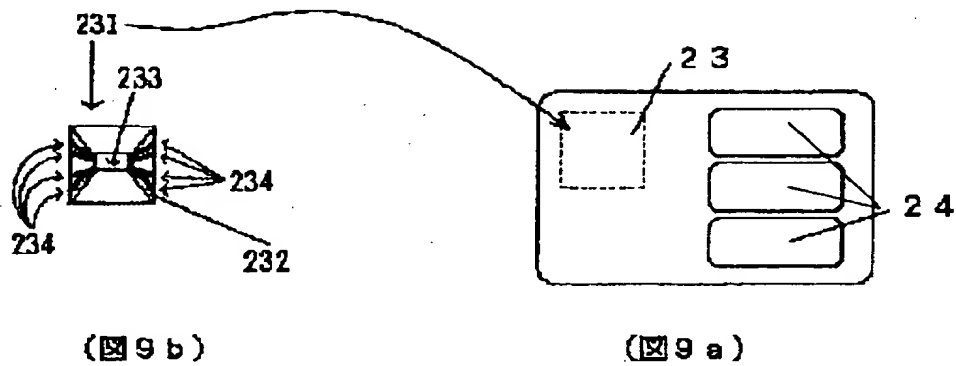
(図7-c)



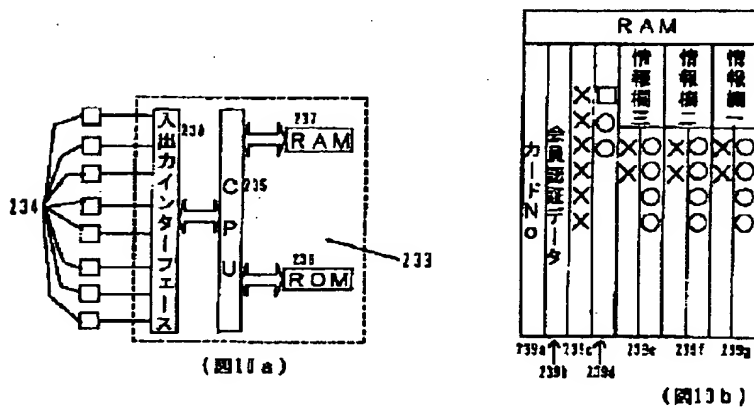
【図 8】



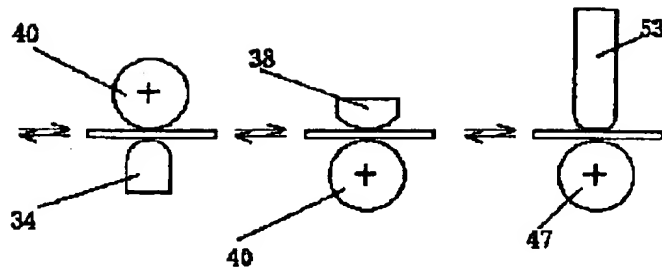
【図 9】



【図 10】



【図 1 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明化する温度幅を広げ、環境温度が変化しても良好な画像消去性及び高コントラスト画像が得られ、しかも塩基性物質の存在下に保存されても十分な白濁度を得ることのできる熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材、熱可逆記録ラベル、画像処理方法及び画像処理装置を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、樹脂及び該樹脂中に主成分として分散された有機低分子物質からなり、温度に依存して透明状態と不透明状態とが可逆的に変化する感熱層を設けた熱可逆記録媒体であって、該有機低分子物質として、カルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（A）及び該直鎖状炭化水素基含有化合物（A）の融点よりも20℃以上低い融点を有するカルボキシル基を有さない直鎖状炭化水素基含有化合物（B）を用いることを特徴とする熱可逆記録媒体、この熱可逆記録媒体を設けたことを特徴とする情報記憶部を有する部材、この熱可逆記録媒体における感熱層形成面の反体面に、接着剤層又は粘着剤層を設けたことを特徴とする熱可逆記録ラベル。この熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材又は熱可逆記録ラベルを用い、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理方法及びこの熱可逆記録媒体、情報記憶部を有する部材又は熱可逆記録ラベルを有し、加熱により画像の形成及び／又は消去を行うことを特徴とする画像処理装置。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000114318]

1. 変更年月日 1990年 8月17日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都葛飾区堀切4丁目66番1号

氏 名 ミヨシ油脂株式会社



Creation date: 03-01-2004

Indexing Officer: ATRAN2 - AI-FUONG TRAN

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 09877140

Legal Date: 11-30-2001

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	1
2	NPL	2

Total number of pages: 3

Remarks:

Order of re-scan issued on .....